

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT
NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 24 October 2000 (24.10.00)	Applicant's or agent's file reference 23379 WO
International application No. PCT/EP00/02351	Priority date (day/month/year) 16 March 1999 (16.03.99)
International filing date (day/month/year) 16 March 2000 (16.03.00)	
Applicant CAPAN, Emine et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
13 September 2000 (13.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer Pascal Piriou</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 23379 WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 02351	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 16/03/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 16/03/1999
Anmelder SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07H15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 857 748 A (WACKER CHEMIE GMBH) 12. August 1998 (1998-08-12) ---	
A	PRUESSE, ULF ET AL: "Encapsulation of microscopic catalysts in polymer network gels" CHEM.- ING.-TECH. (1997), 69(1/2), 100 -103 , 1997, XP000659279 in der Anmeldung erwähnt ---	
P,A	DE 198 03 891 A (BAYER AG) 5. August 1999 (1999-08-05) ---	
P,X	WO 00 29332 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ;REETZ MANFRED T (DE); KOCH MICHAEL) 25. Mai 2000 (2000-05-25) das ganze Dokument --- -/-	1-18

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bardili, W

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 879 642 A (HOECHST RES & TECH GMBH & CO) 25. November 1998 (1998-11-25) ----	
A	EP 0 665 265 A (BASF AG) 2. August 1995 (1995-08-02) -----	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Info on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02351

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0857748	A	12-08-1998	DE 19704538 A	13-08-1998
			CA 2228326 A	06-08-1998
			JP 2956030 B	04-10-1999
			JP 10219112 A	18-08-1998
DE 19803891	A	05-08-1999	AU 2619099 A	16-08-1999
			WO 9938615 A	05-08-1999
WO 0029332	A	25-05-2000	DE 19852547 A	18-05-2000
EP 0879642	A	25-11-1998	DE 19721601 A	26-11-1998
			CA 2238253 A	23-11-1998
			JP 10328571 A	15-12-1998
			US 6074979 A	13-06-2000
EP 0665265	A	02-08-1995	DE 4402873 A	03-08-1995
			JP 8245827 A	24-09-1996

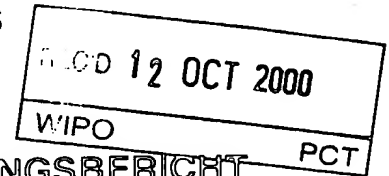
THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 23379 WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02351	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 16/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 16/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07H15/00		
Anmelder SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 13/09/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 10.10.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Bardili, W Tel. Nr. +49 89 2399 2132 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02351

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-27 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-18 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/7-7/7 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-18
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-18
	Nein: Ansprüche	
Gewerblich Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-18
	Nein: Ansprüche	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

D1/ EP 857 748 A1 beschreibt in organischen Lösungsmitteln lösliche kolloide Metallkatalysatoren, die polymere Siloxanpartikel zur ihrer Stabilisierung enthalten. Insbesondere offenbart die Entgegenhaltung Katalysatorsysteme, die Metalle im Innern von Polymerpartikeln enthalten (vgl. Beispiel 3). Diese Katalysatoren werden in organischen Lösungsmitteln eingesetzt (vgl. die Beispiele).

D2/ Chem. Ing. Tech. 69 (1997), 100-3 offenbart Metallkatalysatoren in Polymernetzwerken zur Reduktion von Nitrit.

Keine der Entgegenhaltungen beschreibt ein Verfahren zur Umsetzung der in Anspruch 1 genannten organischen Ausgangsmaterialien in wäßriger Lösung mittel polymerstabilisierter Metallkatalysatoren auf Basis von Nanopartikeln. Die Neuheit des Anmeldungsgegenstandes ist daher anzuerkennen.

Die Aufgabe der Erfindung kann darin gesehen werden, ein neues industrielles Verfahren zur Umsetzung verschiedener organischer Verbindungen, insbesondere von Kohlehydraten, zu schaffen, das die Anwesenheit von Metallkatalysatoren erfordert und das in wäßriger Phase ausgeführt werden kann. Der genannte Stand der Technik gibt keine Anregung in Richtung des beanspruchten Verfahrens. Erfinderische Tätigkeit liegt also vor.

Zu Punkt VI

Bestimmte angeführte Unterlagen

Es wird auf die am 25. Mai 2000 veröffentlichte internationale Anmeldung WO 00 29 332 gemäß Regel 70.10 PCT hingewiesen. Da es sich bei dieser Anmeldung nicht um Stand der Technik nach Artikel 33 (2) (3) PCT handelt, wird auf sie in diesem Prüfungsbericht unter Punkt V nicht eingegangen. Da sie aber einen früheren Prioritätstag als die vorliegende Anmeldung in Anspruch nimmt (13. November 1998), könnte sie später im nationalen Prüfungsverfahren berücksichtigt werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5060
Translation
09/936891

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

4

Applicant's or agent's file reference 23379 WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/02351	International filing date (day/month/year) 16 March 2000 (16.03.00)	Priority date (day/month/year) 16 March 1999 (16.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07H 15/00		
Applicant SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 13 September 2000 (13.09.00)	Date of completion of this report 10 October 2000 (10.10.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/02351

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-27, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-18, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/7 - 7/7, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

D1 = EP-A1-0 857 748 describes colloidal metal catalysts that are soluble in organic solvents and contain polymer siloxane particles as stabilizers. The prior art document discloses catalyst systems, in particular, that contain metals in the interior of polymer particles (cf. Example 3). These catalysts are used in organic solvents (cf. the examples).

D2 = Chem. Ing. Tech. 69 (1997), 100-3 discloses metal catalysts in polymer networks for reducing nitrite.

None of the prior art documents describes a process for reacting the organic starting materials indicated in Claim 1 in an aqueous solution by means of polymer-stabilized metal catalysts based on nanoparticles. The novelty of the subject matter of the application is thus recognized.

The problem addressed by the invention can be seen as the creation of a novel industrial process for reacting different organic compounds, in particular hydrocarbons, that requires the presence of metal

THIS PAGE BLANK (USPTO)

catalysts and can be carried out in aqueous phase.
The prior art cited does not suggest the claimed
process. An inventive step is thus present.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/02351

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI.

According to PCT Rule 70.10, reference is made to the international application WO-A-00/29332 published on 25 May 2000. Since it does not involve prior art for the present application under PCT Article 33(2) and (3), it will not be discussed under Box V. However, since it has an earlier priority date than claimed by the present application (13 November 1998), it could be taken into consideration in later national examination proceedings.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07H 15/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/55165 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. September 2000 (21.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02351 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. März 2000 (16.03.00) (30) Prioritätsdaten: 199 11 504.4 16. März 1999 (16.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Mannheim/Ochsenfurt, Maximilianstrasse 10, D-68165 Mannheim (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CAPAN, Emine [DE/DE]; Rosenstrasse 10, D-38102 Braunschweig (DE). HÄHNLEIN, Marc, Sascha [DE/DE]; Mosbacher Strasse 160, D-68259 Mannheim (DE). PRÜSSE, Ulf [DE/DE]; Madamenweg 19, D-38118 Braunschweig (DE). VORLOP, Klaus-Dieter [DE/DE]; Hochstrasse 7, D-38102 Braunschweig (DE). HAJI BEGLI, Alireza [IR/DE]; Gartenstrasse 4, D-67305 Ramsen (DE). (74) Anwälte: SCHRELL, Andreas usw.; Maybachstrasse 6A, D-70469 Stuttgart (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, IL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
(54) Title: CATALYTIC METHOD FOR MODIFYING CARBOHYDRATES, ALCOHOLS, ALDEHYDES OR POLYHYDROXY COMPOUNDS (54) Bezeichnung: KATALYTISCHES VERFAHREN ZUR MODIFIZIERUNG VON KOHLENHYDRATEN, ALKOHOLEN, ALDEHYDEN ODER POLYHYDROXYVERBINDUNGEN (57) Abstract <p>The invention relates to the industrial conversion of carbohydrates, alcohols, aldehydes or polyhydroxy compounds in aqueous phase. According to the invention a catalytic method is used for the conversion, using a metal catalyst consisting of polymer-stabilised nanoparticles. A catalyst of this type is not deactivated by the conversion reaction as long as the stabilising interaction between the polymer and the nanoparticles is maintained.</p> (57) Zusammenfassung <p>Zur industriellen Umsetzung von Kohlenhydraten, Alkoholen, Aldehyden oder Polyhydroxyverbindungen in wässriger Phase wird erfindungsgemäss die katalytische Umsetzung unter Verwendung eines aus polymerstabilisierten Nanopartikeln gebildeten Metallkatalysators vorgeschlagen. Ein derartiger Katalysator wird durch die Umsetzungsreaktion nicht deaktiviert, solange die stabilisierende Wechselwirkung zwischen Polymer und Nanopartikeln erhalten bleibt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

-1-

Katalytische Verfahren zur Modifizierung von Kohlenhydraten, Alkoholen, Aldehyden oder Polyhydroxyverbindungen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur industriellen Umsetzung von Kohlenhydraten, Alkoholen, Aldehyden oder Polyhydroxyverbindungen in wässriger Phase.

In vielen industriellen Prozessen spielt die Umsetzung, z. B. die Oxidation von Kohlenhydraten, Alkoholen, Aldehyden Polyhydroxyverbindungen in wässriger Phase eine entscheidende Rolle und bildet häufig das kritische Stadium von Syntheseverfahren.

So wird beispielsweise die für viele technische Anwendungen benötigte D-Gluconsäure durch eine Oxidation von D-Glucose hergestellt, die als mikrobielle Oxidation mit *Aspergillus niger* ausgeführt wird.

Eine weitere wichtige Oxidation ist die Bildung von 2-Keto-L-Gulonsäure aus Sorbose als Zwischenschritt der Herstellung von Ascorbinsäure (Vitamin C). Das klassische Reichstein-Verfahren sieht hierfür eine Zweistufen-Reaktion vor, bei der aufwendig eine L-Sorbofuranose gebildet wird, die anschließend zu der 2-Keto-L-Gulonsäure, beispielsweise auf elektrochemischem Wege oder katalytisch mit Nickeloxid, oxidiert wird.

Die Hydrierung von reduzierenden Mono- und Disacchariden mit Edelmetall-Träger-Katalysatoren wird in der DE 19523008 A1 beschrieben. Für die industrielle Produktion, also im großtechnischen auf große Umsätze ausgelegten Maßstab, sind derartige Katalysatoren jedoch nicht geeignet, so dass im industriellen Maßstab im Allgemeinen Raney-Nickel-Kontakte eingesetzt werden.

Bei der reduktiven Aminierung von reduzierenden Zuckern mit Alkylaminen zu Alkylaminopolyolen werden normalerweise Raney-Nickel-Katalysatoren eingesetzt. Ein Nachteil dieser Kontakte ist die sehr kurze Standzeit (Dissertation M. Schüttenhelm, 1995, TU Braunschweig), so dass eine erfolgreiche industrielle Umsetzung aufgrund hoher Katalysatorkosten bisher scheiterte. Weiterhin hat man bei der weiteren Aufarbeitung mit gelösten beziehungsweise komplexierten Ni-Bestandteilen zu rechnen, die die weitere Verwendung des resultierenden Produktes nur durch Einsatz nachgeschalteter aufwendiger und kostenintensiver Reinigungsverfahren erlauben.

Alternativ wurde die Herstellung dieser Produkte mit Pd-Trägerkatalysatoren untersucht. Hier zeigte sich ein Metallverlust, der zum einen die Aktivität des Katalysators erheblich verringerte und aufgrund von Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen dessen Einsatz verhindert (Dissertation R. Cartarius, 1999, TU Darmstadt).

Es ist also grundsätzlich z. B. aus EP 0 201 957 A2, WO 97/34861, US 5,643,849 oder Tetrahedron Letters 38 (1997), 9023-9026 bekannt, derartige Reaktionen, insbesondere Oxidationen, katalytisch, insbesondere unter Einsatz von Edelmetallkatalysatoren, vorzunehmen, wobei milde Reaktionsbedingungen hinsichtlich des pH-Wertes und der Reaktionstemperatur ermöglicht werden. Besonders geeignete Katalysatormetalle sind dabei Platin, aber auch Palladium und eventuell Rhodium, wobei grundsätzlich alle Edelmetalle unter Berücksichtigung ihrer Aktivität und ihrer Sauerstofftoleranz in Frage kommen.

Der industrielle Einsatz der theoretisch möglichen katalytischen Oxidation ist bis heute jedoch an Desaktivierungserscheinungen der Katalysatoren gescheitert (vgl. Mallat, Baiker "Oxidation of alcohols with molecular oxygen on platinum metal catalysts aqueous solutions" in Catalysis Today 19 (1994), S. 247 - 248). Die Desaktivierung der Katalysatoren wird dabei auf die Bildung von Katalysatortoxinen, eine Überoxidation der Edelmetalloberfläche und auf eine Oberflächenkorrosion und -umstrukturierung des Edelmetalls zurückgeführt. Da einige der Desaktivierungseffekte des Katalysators irreversibel sind und daher durch eine Regenerierung nicht behoben werden können, scheitert die industrielle Anwendung an der geringen Standzeit der Katalysatoren und dem damit erforderlichen hohen Einsatz an Edelmetallmaterial, der das Verfahren unwirtschaftlich macht. Die aufgrund der Desaktivierungseffekte auftretende Metallablösung verur-

sacht nicht nur hohe Kosten für das eingesetzte Edelmetall, sondern führt auch zur Kontamination des katalytisch hergestellten Produktes.

Eine vorgeschlagene Verwendung von mit Promotermetallen versehenen Edelmetallkatalysatoren hat eine gewisse Verringerung der irreversiblen Desaktivierungseffekte erbracht, die jedoch bei weitem noch nicht ausreicht, dass katalytische Oxidationsverfahren wirtschaftlich konkurrenzfähig zu bisher angewendeten Verfahren zu machen.

Die gravierenden Desaktivierungseffekte für die Durchführung einer Oxidationsreaktion haben daher dazu geführt, die Anwendung von Edelmetallkatalysatoren in der Praxis nur noch für bezüglich der Deaktivierung weniger aggressive Reaktionen durchzuführen, insbesondere für Hydrierreaktionen. Bei der Weiterentwicklung der Katalysatoren für diesen Zweck ist die Vergrößerung der Katalysatoroberfläche durch die Bildung von feinen Edelmetallpartikeln durch eine Herstellung des Katalysators aus einem Kolloid durchgeführt worden. Die Separierung der Partikel voneinander und eine Verhinderung eines Zusammenbackens der Partikel ist dadurch erreicht worden, dass das Kolloid mit einem geeigneten Polymer versehen worden ist, so dass die Partikel durch eine Polymerhülle umschlossen sind. Es ist dabei auch angestrebt worden, die Anfälligkeit der Metallpartikeloberflächen gegen Desaktivierung, beispielsweise durch Katalysatorgifte, zu vermindern. Es sind daher für Hydrierreaktionen von klei-

nen Molekülen, bei denen die Reaktion ohne Diffusionslimitierung verläuft, Metallkatalysatoren eingesetzt worden, die aus polymergeschützten Pt- oder Pd-Partikeln gebildet worden sind.

So offenbart Chem. Ing. Technik 69 (1997), 100-103 Palladium-Trägerkatalysatoren in millimetergroßen gelförmigen Polymernetzwerken zur Reduktion von Nitrit. Nitrit ist ein sehr kleines Molekül, bei dem die Reduktion ohne Diffusionslimitierung verläuft. Hydrierreaktionen mit Metallkatalysatoren, die aus polymergeschützten Pt- oder Pd-Partikeln gebildet wurden, sind für die Umsetzung von relativ großen Molekülen, wie beispielsweise Kohlenhydraten, im Stand der Technik nicht offenbart.

Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Verteilung der Partikel ist auch vorgeschlagen worden, die Partikel mit Tensiden zu umgeben, um beim Aufbringen auf einen Träger eine gleichmäßige Verteilung zu erzielen. Bei dieser Technik wird die Tensidhülle allerdings nach der gleichmäßigen Verteilung der Partikel aufgelöst, um die Katalysatorwirkung zu erzielen, so dass die einzige Funktion des Tensids in der Erzielung der gleichmäßigen Verteilung liegt.

Es ist auch vorgeschlagen worden, polymergeschützte Partikel-Katalysatoren als Bimetall- oder gar Trimetallkatalysatoren auszubilden. Während die Kombination von Edelmetallen der Selektivitätssteuerung dient, lässt die Kombination von Edelmetall mit einem oder zwei Promotormetallen Erfolge bei der Ver-

minderung der Desaktivierung der Katalysatoren zu. Dadurch wurden für die Hydrierreaktion und gegebenenfalls andere Reduktionsreaktionen Perspektiven für eine praktische Anwendung eines katalytischen Verfahrens eröffnet. Die bezüglich der Desaktivierung des Katalysators wesentlich aggressivere Oxidation ist in dieser Hinsicht wegen der bestehenden Aussichtslosigkeit gar nicht mehr untersucht worden.

Für die gattungsgemäßen Reaktionen muss daher weiter auf die bezüglich der Umwelteinflüsse aggressiven oder nur sehr umständlich zu beherrschenden bekannten Verfahren zurückgegriffen werden, obwohl erhebliche Bemühungen unternommen worden sind, zu einfacheren und unter milderen Reaktionsbedingungen ablaufenden Verfahren zu gelangen.

Ausgehend von dem Bestreben, ein industriell anwendbares Verfahren zur Umsetzung, insbesondere Oxidation, Hydrierung oder reduktiven Aminierung von Kohlenhydraten, Alkoholen, Aldehyden oder Polyhydroxyverbindungen in wässriger Phase anzugeben, das unter milderen Reaktionsbedingungen abläuft, wird erfindungsgemäß vorgesehen, dass die Umsetzung katalytisch unter Verwendung eines aus polymerstabilisierten Nanopartikeln gebildeten Metallkatalysators vorgenommen wird.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der für die Fachwelt absolut überraschenden und nicht zu erwartenden Erkenntnis, dass aus polymerstabilisierten Nanopartikeln gebildete Metallkatalysatoren bei der

katalytischen Umsetzung, insbesondere Oxidation, Hydrierung oder reduktiven Aminierung von Kohlenhydraten, Alkoholen, Aldehyden oder Polyhydroxyverbindungen in wässriger Phase nicht deaktiviert werden, solange die stabilisierende Wechselwirkung zwischen Polymer und Nanopartikeln erhalten bleibt. Dabei ist es erfindungsgemäß nicht erforderlich, dass dem Edelmetallkatalysator ein Promotermetall zugegeben wird, auch wenn dies bei dem erfindungsgemäßen Verfahren naturgemäß selbstverständlich möglich ist. Überraschend für den Fachmann ist weiterhin, dass die bekannten, aus polymergeschützten Partikeln gebildeten Metallkatalysatoren für Hydrierreaktionen für große Moleküle, wie Kohlenhydrate und andere, eingesetzt werden können, bei denen der Fachmann eine Diffusionslimitierung erwartet hätte. Die katalytische Umsetzung von Kohlenhydraten mit diesen Katalysatoren verläuft trotz der die aktiven Zentren umgebenden Polymermatrix überraschend mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektiven ab. Der Fachmann hätte erwartet, dass im Vergleich zu den bekannten Reaktionen mit Nitrit die großen Kohlenhydratmoleküle, das aktive Zentrum aufgrund der umgebenden Polymermatrix beziehungsweise einer Diffusionslimitierung nur begrenzt für eine Reaktion zur Verfügung stehen. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass sogar die großen Di- und Oligosaccharidmoleküle mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem vorteilhaft umgesetzt werden können.

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere Verfahren zur industriellen Umsetzung von Edukten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, und/oder Polyhydroxyverbindungen wie Kohlenhydrate, Kohlenhydratderivate, Stärkehydrolysate, insbesondere Mono-, Di- oder Trisaccharide, in wässriger Phase, wobei die Umsetzung katalytisch unter Verwendung eines aus polymerstabilisierten Nanopartikeln gebildeten Metallkatalysators vorgenommen wird. Es kann vorgesehen sein, auch Gemische der genannten Edukte gemeinsam umzusetzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Umsetzung eine Oxidation der genannten Edukte, wobei vorzugsweise Kohlenhydrate zum Beispiel Glucose, Sorbose, Saccharose, Maltose, Lactose, Stärkehydrolysate und/oder Isomaltulose zu den entsprechenden Kohlenhydratsäuren oxidiert werden. Aufgrund der recht aggressiven Bedingungen bei Oxidationen ist in dieser Ausführungsform die erfindungsgemäß beobachtete Langzeitstabilität und das nicht auftretende Metall-Leaching besonders überraschend.

In einer weiteren Ausführungsform ist die Umsetzung eine Reduktion, insbesondere eine Hydrierung, wobei reduzierende Zucker, wie zum Beispiel Glucose, Fructose, Xylose, Sorbose, Isomaltose, Isomaltulose, Trehalulose, Maltose und/oder Lactose zu den entsprechenden Zuckeralkoholen hydriert werden. Auf diese Weise können zum Beispiel aus Isomaltulose, Isomalt, 1.1-GPM (1-0- α -D-Glucopyranosyl-D-mannit)-

oder 1.6-GPS (6-0- α -D-Glucopyranosyl-D-sorbit) angereicherte Gemische gewonnen werden. Derartige angereicherte Gemische werden in der DE 195 31 396 C2 beschrieben.

In einer weiteren Ausführungsform kann die industrielle Umsetzung der genannten Edukte eine reduktive Aminierung sein, wobei vorzugsweise reduzierende Zucker reduktiv aminiert werden, insbesondere Glucose, Fructose, Xylose, Sorbose, Isomaltose, Isomaltulose, Trehalulose, Maltose und/oder Lactose.

In bevorzugter Ausführungsform ist der Metallkatalysator ein Katalysator, der im Wesentlichen aus Edelmetall besteht oder dieses enthält, wobei das Edelmetall zum Beispiel Platin, Palladium, Rhodium und/oder Ruthenium sein kann. Der Metallkatalysator kann aber auch ein Katalysator sein, der im Wesentlichen aus einem Nicht-Edelmetall besteht oder dieses enthält, wobei das Nicht-Edelmetall zum Beispiel Kupfer und/oder Nickel sein kann.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung findet die Umsetzung in wässriger Phase statt, wobei die Umsetzung vorzugsweise bei einer Temperatur von 35 bis 120°C und einem pH-Wert von 5 bis 12 stattfindet.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einem polymerstabilisierten Nanopartikel ein Metallpartikel verstanden, um den eine Polymerhülle gebildet ist, wobei der Gesamtdurchmesser des polymerumhüllten Metallpartikels, als Metallpartikel-

kern plus Hülle vorzugsweise in einem Bereich von 3 bis 200 Nanometer liegt.

Die Erfindung sieht in besonders bevorzugter Weise vor, dass die umzusetzenden Alkohole, Aldehyde oder Polyhydroxyverbindungen, insbesondere Kohlenhydrate, Kohlenhydratderivate oder ähnliches in wässriger Lösung umgesetzt werden, wobei Konzentration von 0,1 bis 60 % bevorzugt werden. So kann die Glucose zum Beispiel in Form von Glucosesirup vorliegen.

Insbesondere kann in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform vorgesehen sein, die erfindungsgemäß umgesetzten vorstehend genannten Produkte bei der Oxidation nach ihrer Umsetzung zu einer Produktlösung einer Elektrodialyse zuzuführen und so die Produkte aus der erhaltenen Produktlösung zu entfernen und zu gewinnen. Eine derartige besonders bevorzugte Verfahrensweise eignet sich zum Beispiel zur Herstellung von monooxidierten Kohlenhydraten beziehungsweise Kohlenhydratderivaten und primären Alkoholen. Die Abtrennung der Oxidationsprodukte mittels Elektrodialyse, zum Beispiel wie in der EP 0 651 734 B1 beschrieben, führt zum Erhalt von praktisch reinen Produkten.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in bevorzugter Weise also mit einem Verfahren und der dazugehörigen Vorrichtung gemäß EP 0 651 734 B1 gekoppelt werden, um die gewünschten Produkte mittels Elektrodialyse besonders rein zu erhalten. Die Lehre aus EP 0 651 734 B1 ist vollständig in den Offenba-

rungsgehalt der vorliegenden Lehre hinsichtlich der dort beschriebenen elektrodialytischen Abtrennung aufgenommen, wobei dafür auch Schutz begehrt wird.

Für einen ständig wiederholten Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatorpartikel ist in Betracht zu ziehen, dass die Polymerhülle um die Nanopartikel abgelöst bzw. verbraucht wird. Es ist daher erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn in die wässrige Phase kontinuierlich oder in geeigneten Zeitabständen eine Zugabe des die Nanopartikel stabilisierenden Polymers erfolgt, um auf diese Weise sicherzustellen, dass die wirksame Polymerhülle um die Nanopartikel erhalten bleibt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Nanopartikel in an sich bekannter Weise auf einem Trägermaterial immobilisiert, also geträgert werden, wobei als Trägermaterial vorzugsweise ein poröses Material in zusammenhängender Form oder in Pulverform verwendet wird oder die polymer stabilisierten Nanopartikel in einer Gelstruktur immobilisiert werden.

Als Immobilisierungsmaterialien mit Hilfe einer Adsorption kommen insbesondere in Frage: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Aktivkohle, Polymerlatex, Polystyrollatex, Polyacrylamid-Gel, Deloxan (Alkylsulfonsäurepolysiloxan), Aminoethyl Bio-Gel P-150. Eine Einschlußimmobilisierung kann in bevorzugter Ausführungsform in Alginaten, Polyvinylalkohol, Polyurethanen oder ähnliches erfolgen.

Sofern in einer Ausführungsform der Erfindung wie vorstehend beschriebene immobilisierte Trägerkatalysatoren eingesetzt werden, können die erfindungsgemäßen polymerstabilisierten und/oder geträgerten Nanopartikel bevorzugt in Gelen, besonders Hydrogelen, homogen oder inhomogen verteilt oder auch an der Oberfläche lokalisiert sein. Neben den Trägermaterialien Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und/oder Titandioxid kommen dafür auch Aktivkohle, Alumosilikate und Ionentauscherharze oder ähnliches in Betracht.

Schließlich sind in einer weiteren Ausführungsform auch Membrananordnungen möglich, bei denen die aktive Komponente, das heißt die polymerstabilisierten Nanopartikel, gegebenenfalls auch in geträgerter Form, auf oder zwischen Membranen (zum Beispiel Hohlfasern, Diffusionsmembranen, poröse Membranen und Flachmembranen) aufgebracht sind.

Als die Nanopartikel schützende und umhüllende Polymere kommen in bevorzugter Ausführungsform zahlreiche Homopolymere, Copolymere und insbesondere Block-Copolymere und Pfropf-Copolymere in Frage. Insbesondere sind zu nennen Polyvinylpyrrolidone und geeignete Derivate, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Poly(2-Ethyl-2-Oxazolin), Poly(2-Hydroxypropylmethacrylat), Poly(Methylvinylether-Co-Maleinanhydrid), Polymethacrylsäure, Poly(1-Vinylpyrrolidon-Co-Acrylsäure), Poly(Styrolsulfonsäure), Poly(2-Acrylamido-2-Methyl-1-propansulfonsäure), Poly(Vinylphosphonsäure), Polydiallyldimethylammo-

niumchlorid (PDADMAC), Polymethacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, Poly(3-Chloro-Hydroxy-Propyl-2-Methacryloxy-Ethyl demethylammoniumchlorid).

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können in bevorzugter Ausführungsform auch als Kolloide/Cluster verwendet werden, wobei die aktive Komponente in Form freier, das heißt nicht immobilisierter Kolloide oder Cluster vorliegt. Die größte Anordnung dieser Kolloide/Cluster liegt erfindungsgemäß im Nanometerbereich, das heißt in einem Bereich von 1 nm bis 20 nm. Wesentlich ist lediglich, dass die Kolloidteilchen und Cluster durch eine schützende Polymerhülle umgeben sind.

Die Katalysatoren können entsprechend der Art des Katalysators und des jeweiligen Reaktors zum Beispiel als Kugeln, Perlen, Zylinder, Hohlzylinder, Netze, Pulver, Presslinge, Granulate, Hohlkugeln, Fasern und Folien ausgeführt sein. Das Verfahren selbst kann sowohl in kontinuierlich, semikontinuierlich oder auch in absatzweise arbeitenden Anlagen angewendet werden. Als Reaktoren kommen je nach verwendetem Katalysator zum Beispiel Festbettreaktoren, Reaktoren mit expandierenden Festbetten, Fließbettreaktoren, Wirbelschichtreaktoren, Rührschichtreaktoren, Rührreaktoren und Membranreaktoren in Betracht. Diese Systeme können mit oder ohne Katalysator- bzw. Flüssigkeitsrückführung betrieben werden. Die Systeme können soweit erforderlich auch mit geeigneten Bauteilen zur Katalysatorrückhal-

tung, zum Beispiel mit Zyklonen, Filtern und Membranen versehen werden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die Erfindung werden anhand der folgenden Beispiele und der dazugehörigen Figuren näher erläutert.

Die Figuren zeigen

Figur 1: Messergebnisse zur Sorboseoxidation mittels eines erfindungsgemäß eingesetzten Katalysators,

Figur 2: Messergebnisse zur Sorboseoxidation mittels eines Vergleichskatalysators,

Figur 3: Messergebnisse zur Sorboseoxidation mittels eines erfindungsgemäß eingesetzten Katalysators,

Figur 4: Messergebnisse zur Glucoseoxidation mittels eines erfindungsgemäß eingesetzten Katalysators,

Figur 5: Messergebnisse zur Oxidation von Saccharose mittels eines erfindungsgemäß eingesetzten und eines Vergleichskatalysators,

Figur 6: Messergebnisse zur reduktiven Aminierung von Isomaltulose mittels eines erfindungsgemäß eingesetzten und eines Vergleichskatalysators,

Figur 7: Messergebnisse zur Hydrierung von Isomaltulose mittels eines erfindungsgemäß eingesetzten und eines Vergleichskatalysators.

Beispiel 1:

Herstellung von PVP-stabilisierten Platinkolloiden

3,27 g Polymer, nämlich Polyvinylpyrrolidon-PVP, werden in 33 ml Methanol gelöst, gegebenenfalls muss die Lösung leicht erhitzt werden, damit sich das Polymer vollständig löst. Nach dem Auflösen des Polymers werden 398,2 mg (0,769 mmol) Platin(IV)-chlorowasserstoffsäure-hexahydrat ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Platingehalt 150 mg) und 291,6 mg (7,29 mmol) NaOH dazugegeben und unter Rückfluss gekocht. Auch hierbei verfärbt sich die Lösung bei der Zugabe von Platin (IV)-chlorowasserstoffsäure-hexahydrat gelb. Nach der Reduktion wird weitere 60 Minuten unter Rückfluss gekocht. Die Reduktion erfolgt erst nach ca. 30 minütigem Sieden schlagartig. Die Reduktion ist auch hierbei daran zu erkennen, dass sich ein braun-schwarzes kolloidales Sol bildet. Nach dem Erkalten des Sols wird der nicht umgesetzte Alkohol dialytisch entfernt. Bei der Dialyse wird das kolloidale Sol kontinuierlich durch das intrakapillare Volumen eines Hohlfaserdialysatormoduls (Fresenius Modell F5 HPS) im Gegenstrom zu deionisiertem Wasser im extrakapillaren Volumen umgepumpt. Beim Dialysieren wird das kolloidale Sol vollständig zurückgehalten.

Beispiel 2:*Trägerung des Pt-Kolloids auf Al_2O_3*

4,69 g Al_2O_3 (HL 1000) in Form von hochporösen Partikeln werden zu einer 50 mg Pt enthaltenden kolloidalen Lösung gegeben. Anschließend werden 1,15 ml Ameisensäure dazugegeben und über Nacht gerührt. Die Lösung wird im Laufe der Zeit klar. Das Reaktionsgemisch wird über eine G4 Fritte abgefrittet. Der Feststoff wird erst mit Methanol und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 3:*Sorboseoxidation*

Zur Bestimmung der Sorboseabbauaktivität wird der Reaktor mit 150 ml Katalysatorsuspension befüllt. Vor den Einsätzen wird die Reaktionssuspension 30 Minuten mit Wasserstoff begast, um andere Gase, vor allem Sauerstoff, aus der Reaktionslösung zu verdrängen und um den Katalysator zu aktivieren. Um den gelösten Wasserstoff aus der Reaktionssuspension zu stripfen, wird die Lösung ca. 15 Minuten mit Stickstoff begast. Unter Stickstoffbegasung werden 7,5 g Sorbose zu der Lösung gegeben und auf 50 °C Reaktionstemperatur erwärmt. Anschließend wird der pH-Wert auf pH 7,3 eingestellt. Nachdem die Reaktionssuspension 50°C erreicht hat, wird sie dann mit Sauerstoff begast, d. h. die Reaktion ist damit gestartet, wobei die Begasungsrate am Anfang sehr hoch ist, damit man eine schnelle Sättigung der

Reaktionssuspension erreicht. Nachdem man eine vollständige Sättigung (ca. 95 %)erreicht hat, wird die Begasungsrate reduziert. Der Sättigungsgrad wird mittels der Sauerstoffelektrode überwacht und die Begasungsrate gegebenenfalls wieder erhöht, so dass die Reaktion über den gesamten Reaktionsverlauf gesättigt bleibt. Die Reaktionsdauer betrug pro Einsatz 24 Stunden. Danach wurde der Katalysator der erwähnten Regenerationsbehandlung unterworfen und ist dann für den nächsten Einsatz vorbereitet.

Beispiel 4:

Vergleichsversuch

Für die in Beispiel 3 dargestellte Sorboseoxidation ist der gemäß Beispiel 1 und 2 hergestellte polymergeschützte Platinkolloidkatalysator in wiederholten Reaktionsläufen auf seine Aktivität hin untersucht worden. Die dabei entstandenen Messergebnisse sind in Figur 1 dargestellt und zeigen, dass die Aktivität des Katalysators über viele Einsätze (von je 24 Stunden) praktisch unverändert bleibt, während ein herkömmlicher Platinkatalysator auf Al_2O_3 nach vergleichbaren Einsätzen eine auf 20 bis 30 % reduzierte Aktivität aufweist, wie Figur 2 verdeutlicht. Mittels Atomabsorptionsspektroskopie wurde ermittelt, dass der herkömmliche Platinkatalysator nach 6 Einsätzen bereits 28 % Platin verloren hatte, während der erfindungsgemäße Katalysator keine Verluste aufwies.

Beispiel 5:

Figur 3 verdeutlicht den Aktivitätsverlauf bei einem erfindungsgemäßen Katalysator analog Figur 1, wobei die ansonsten durchgeführte regenerierende Begasung mit Wasserstoff gemäß Beispiel 3 unterlassen worden ist, wodurch die Aktivität beim elften Einsatz erheblich reduziert worden ist. Durch eine danach erfolgende Begasung mit Wasserstoff wird jedoch die ursprüngliche Aktivität wieder hergestellt, wie sich am zwölften Einsatz gemäß Figur 3 zeigt. Die Desaktivierung ohne Regenerationsbehandlung ist daher reversibel.

Beispiel 6:*Glucoseoxidation*

Zur Bestimmung der Glucoseabbauaktivität wird der Reaktor mit 100 ml Katalysatorsuspension befüllt. Vor den Einsätzen wird die Reaktionssuspension 15 Minuten mit Stickstoff begast, um andere Gase, vor allem Sauerstoff, aus der Reaktionslösung zu verdrängen. Unter Stickstoffbegasung werden 10 g Glucose zu der Lösung gegeben und auf 50°C Reaktionstemperatur erwärmt. Anschließend wird der pH-Wert auf pH 9,5 eingestellt. Nachdem die Reaktionssuspension 50°C erreicht hat, wird sie dann mit Sauerstoff begast, d. h. die Reaktion ist damit gestartet, wobei die Begasungsrate am Anfang sehr hoch ist, damit man eine schnelle Sättigung der Reaktionssuspension erreicht. Nachdem man eine vollstän-

dige Sättigung (ca. 95 %) erreicht hat, wird die Begasungsrate reduziert. Der Sättigungsgrad wird mittels der Sauerstoffelektrode überwacht und die Begasungsrate gegebenenfalls wieder erhöht, so dass die Reaktion über den gesamten Reaktionsverlauf gesättigt bleibt. Figur 4 verdeutlicht, dass die Aktivität des Katalysators nach mehreren Einsätzen zu jeweils 4 Stunden allenfalls schwach zurückgeht, während herkömmliche Katalysatoren nach spätestens 4 Einsätzen praktisch unbrauchbar sind, weil die Aktivität auf 20 % oder darunter abgesunken ist.

Beispiel 7:

Herstellung Polymer-stabilisierter Metallkolloide

Tabelle 1: Qualitative Zusammensetzung der Katalysatoren 1 bis 5

	Aktives Metall	Träger	Stabilisierendes Polymer	Umsetzungstyp
Katalysator 1	Pt	Al ₂ O ₃	Polyvinylpyrrolidon	Oxidation
Katalysator 2	Pd	TiO ₂	Poly(1-Vinylpyrrolidon) Co-Acrylsäure	Reduktive Aminierung
Katalysator 3	Ru	Al ₂ O ₃	Polyvinylpyrrolidon	Hydrierung
Katalysator 4	Cu	Aktivkohle	Polyvinylpyrrolidon	Hydrierung
Katalysator 5	Ni	TiO ₂	Polymethacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid	Hydrierung

Die Herstellung der Polymer-stabilisierten Metallkolloide erfolgte analog dem Beispiel 1. Die Zusammensetzung der Katalysatoren geht aus Tabelle 1 hervor. Die Einsatzmenge des jeweils eingesetzten Polymers wurde hierbei zunächst konstant gehalten. Die Menge der verwendeten Edelmetallsäuren beziehungsweise Metallsalze wurde so gewählt, dass nach theoretischer vollständiger Umsetzung ein katalytisch aktiver Metallgehalt von 150 mg angenommen werden kann. In der Tabelle 2 werden die Rohstoffe und Mengen für die Herstellung der Katalysatoren aufgezeigt.

Tabelle 2: Quantitative Zusammensetzung der Katalysatoren 1 bis 5

	Aktives Metall	Ausgangskomponente	Menge A.-komponente in mg	Menge in mmol
Katalysator 1*	Pt	$H_2PtCl_6 \cdot x$ 6 H_2O	398,2	0,769
Katalysator 2	Pd	$PdCl_2$	249,9	1,41
Katalysator 3	Ru	$RuCl_3$	307,9	1,48
Katalysator 4	Cu	$CuCl_2$	319,7	2,36
Katalysator 5	Ni	$Ni(NO_3)_2$	466,9	2,56

* wie bei der Sorboseoxidation in Beispiel 3 verwendet

Die Trägerung der Katalysatoren erfolgte analog der in Beispiel 2 aufgeführten Vorgehensweise.

Beispiel 8:

Oxidation von Saccharose

Die Oxidation der Saccarose mit dem Katalysator 1 erfolgt entsprechend dem Beispiel 3.

Die Reaktionstemperatur liegt hier bei 40°C und zur kontinuierlichen Abtrennung der Oxidationssprodukte wird eine Elektrodialyse-Anlage verwendet (ausführlich in Dissertation M. Schüttenhelm, TU Braunschweig und in der EP 0 651 734 B1 beschrieben). Die Anlage wurde 10 Tage betrieben und lieferte hierbei das folgende Produktspektrum:

1-O- (β -D-Fructosylfuranuronyl) - α -D-glucopyranosid:
36 \pm 3%

2-O- (α -D-Glucopyranosyl) - β -D-glucofuranonsäure:
37 \pm 3%

1-O- (β -D-Fructosylfuranosyl) - α -D-glucopyranuronid:
10 \pm 2%

Sonstige, nicht näher charakterisierte Produkte:
5 \pm 2 %

Die Aktivität des Katalysators war nahezu über 10 Tage konstant.

Als Vergleich wurde ein nicht polymerstabilisierter kommerziell erhältlicher Kontakt mit Pt auf Aktivkohleträger und einem Metallanteil von 1 Gew.-% getestet, der folgendes Produktspektrum lieferte:

1-O- (β -D-Fructosylfuranuronyl) - α -D-glucopyranosid:
37 \pm 3%

2-O- (α -D-Glucopyranosyl) - β -D-glucofuranonsäure:
36 \pm 3%

1-O- (β -D-Fructosylfuranosyl) - α -D-glucopyranuronid:
10 \pm 2 %

Sonstige, nicht näher charakterisierte Produkte:
13 \pm 2%

Dieser Vergleichskatalysator lieferte neben den gewünschten Monosaccharosecarbonsäuren einen erheblich höheren Anteil an Nebenprodukten, wie Figur 5 zeigt. Bereits nach dem dritten Tag konnte eine kontinuierliche Abnahme der Katalysatoraktivität beobachtet werden.

Beispiel 9:*Reduktive Aminierung von Isomaltulose (Palatinose)
im Suspensionsverfahren*

Die Untersuchungen zur reduktiven Aminierung wurden in einem Hochdruckautoklaven im Slurryverfahren unter Verwendung des Katalysators 2 (vgl. Bsp. 7). (5g) durchgeführt.

Die katalytischen Hydrierungen wurden in einem Labor-Hochdruckautoklaven mit den folgenden Betriebsdaten durchgeführt:

Autoklav:

- 750 mL-Hochdruckautoklav, thermostatisierbar;
max. Arbeitsdruck: 15 MPa (Fa. BERGHOF, Eningen)
- drehzahlgesteuerter, induktiv betriebener Rührer
- innere Temperaturmessung durch PT 100-Widerstandsthermometer
- manuelles Probenentnahme-Nadelventil

Thermostat:

Kompakt-Kälte-Thermostat RKS 20 D mit externer Regeleinheit (Fa. LAUDA, Lauda-Königshofen)

Wasserstoffzufuhr:

Flaschenentnahme über Reduzierventile:

<10 MPa: Spüleinheit; 15 MPa: Reaktionsanschluss

Aminierung mit n-Dodecylamin:

50 g (0,139 mol) Palatinose-Monohydrat ($M_r[C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O] = 360,31$ g/mol) wurden in einem thermostatisierbaren 55 mL-Doppelwandkolben in einem Gemisch aus 180 mL Wasser und 55 mL 2-Propanol gelöst und auf 10°C gekühlt. Dazu wurde eine Lösung von 7,36 g (0,040 mol) n-Dodexylamin ($M_r[C_{12}H_{27}N] = 185,35$ g/mol) in 120 mL Wasser und 70 mL 2-Propanol langsam getropft und 1 h gut gerührt. Die so erhaltene Osy-laminreaktionslösung wurde in den temperierten Autoklaven überführt, mit dem Katalysator versetzt, danach zügig dreimal mit Wasserstoff gespült und 24 h bei 50 bar und 70°C hydriert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde vom Katalysator filtriert und die Rohproduktlösung am Rotationsverdampfer bei 38°C im Wasserstrahlvakuum vorsichtig eingeeengt. Der Rückstand wurde anschließend aufgereinigt.

Es zeigte sich, dass der Wasserstoffpartialdruck bei der Hydrierung in bevorzugter Ausführungsform mindestens bei 30 bar liegen sollte, um unerwünschte Nebenreaktionen zu unterdrücken. Selbstverständlich kann auch bei 180 bar oder darüber hydriert werden. Die Versuche erfolgten durchgängig bei 50 bar und einer Temperatur von 70°C.

Die Anlage wurde diskontinuierlich 10 Tage betrieben und alle 24 Stunden mit neuer Eduktlösung befüllt. Der Katalysator wurde während dieser Zeit nicht gewechselt. Als Vergleich wurde ein nicht po-

lymerstabilisierter Kontakt (1% Pd auf TiO_2) geprüft. Die Beurteilung der Aktivität erfolgte durch Ermittlung des Isomaltulose-Umsatzes jeweils nach 24 Stunden. Am Anfang war der Umsatz bei beiden Kontakten nahezu quantitativ (red. Substanzen $<0,1\%$, also unterhalb der Nachweisgrenze); dieser Wert wurde mit 100 % als Bezugsgröße für die Auswertung der Versuchsreihe gewählt.

Die Ergebnisse sind in der Figur 6 dargestellt.

Der nicht polymerstabilisierte Träger verliert bei dieser Reaktion bereits nach dem dritten Tag 15 % seiner Reaktivität; die Reaktivität des polymerstabilisierten Kontaktes verändert sich im untersuchten Zeitraum praktisch nicht.

Beispiel 10:

Versuche zur Hydrierung

Im Rahmen der Untersuchungen wurde die Eignung von polymerstabilisierten Kontakten für Hydrierreaktionen untersucht.

Es wurden jeweils 5 g der Katalysatoren 3 -5 hergestellt und im oben beschriebenen Autoklavensystem mit dem Zucker Isomaltulose getestet. Hierzu wurden jeweils 500 ml Isomaltulose-Lösung mit einem Trockensubstanzgehalt von 30 % in den Autoklaven eingefüllt und 5 g des Katalysators zugesetzt. Als Vergleichskatalysator wurde ein Standardkontakt auf Ni/ SiO_2 -Basis verwendet. Der Autoklav wurde ver-

schlossen und zur Entfernung des Sauerstoffes wurde dreimal mit Stickstoff gespült. Die anschließenden 10 Batch-Hydrierungen für jeden Katalysator wurden bei folgender Parametereinstellung durchgeführt:

Reaktionstemperatur:	70°C
Wasserstoffpartialdruck:	150 bar
Rührerdrehzahl:	700 UpM
Reaktionszeit:	24 h

Die Hydrierung der Isomaltulose liefert als Hauptprodukte ein Polyol-Isomeren-Gemisch bestehend aus 6-O- α -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,6-GPS) und 1-O- α -D-Glucopyranosyl-D-mannit (1,1-GPM). Die Beurteilung der Aktivität erfolgte durch Ermittlung des Isomaltuloseumsatzes nach 24 Stunden. Die Figur 7 zeigt, dass bei den Katalysatoren 3 bis 5 im Untersuchungszeitraum keine Abnahme der Reaktivität zu beobachten ist, während bei dem Vergleichskatalysator bereits ab der 5. Hydrierung eine Abnahme der Reaktivität beobachtet wird.

Je nach verwendetem Metall und Träger der verwendeten Katalysatoren können die Mengen-Verhältnisse bezüglich des 1,6-GPS- und 1,1-GPM-Anteils der Produktlösungen selektiv gesteuert werden. Durch die Wahl des Katalysators kann - wie aus Tabelle 3 ersichtlich - die Selektivität der Hydrierreaktion

also so beeinflusst werden, dass eine gezielte Herstellung einer entsprechend 1,6-GPS und 1,1-GPM-angereicherten Produktlösung möglich ist.

Tabelle 3:

Die Selektivität der Hydrierreaktion

Katalysator	Selektivität
Katalysator 3	1,6-GPS-selektiv
Katalysator 4	1,1-GPM-selektiv
Katalysator 5	äquimolares Verhältnis
Vergleichskatalysator	äquimolares Verhältnis

Die aufgeführten Beispiele belegen, dass trotz unterschiedlicher Kombinationen von unterschiedlichen Metallen, Polymeren und Trägern eine Vielzahl von im Prinzip gleichen Katalysatoren herstellbar ist, denen gemeinsam ist, dass sie insbesondere im wässrigen Medium eine bedeutend höhere Stabilität hinsichtlich Haftung und Beladung der aktiven Metallkomponente und somit längere Standzeiten aufweisen, als herkömmlich verwendete Katalysatoren.

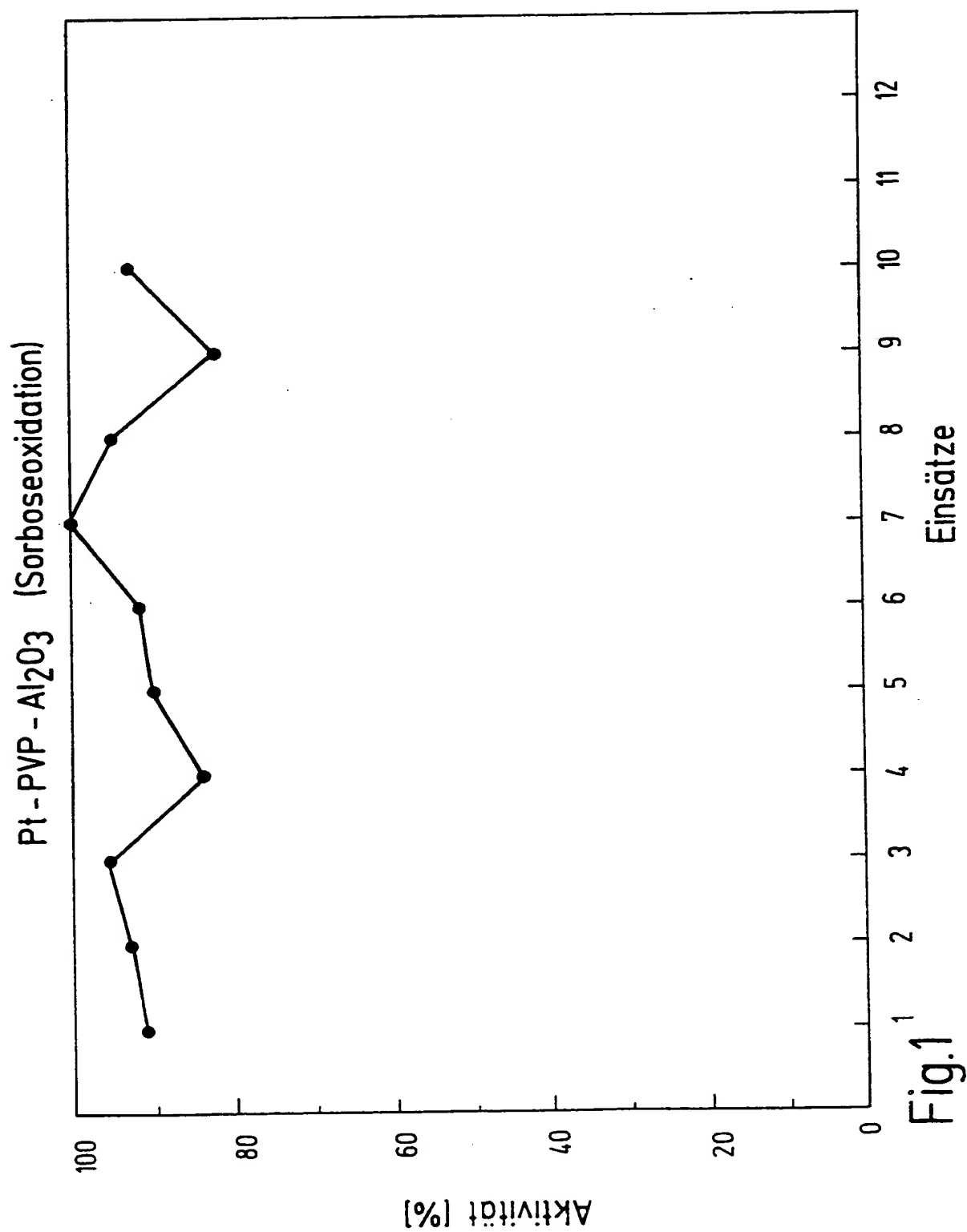
Ansprüche

1. Verfahren zur industriellen Umsetzung von Kohlenhydraten, Alkoholen, Aldehyden oder Polyhydroxyverbindungen in wässriger Phase, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung katalytisch unter Verwendung eines aus polymerstabilisierten Nanopartikeln gebildeten Metallkatalysators vorgenommen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Umsetzung eine Oxidation ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei Glucose, Fructose, Sorbose, Saccharose und/oder Isomaltulose oxidiert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Umsetzung eine Hydrierung ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei reduzierende Zucker hydriert werden, insbesondere Glucose, Fructose, Xylose, Sorbose, Isomaltose, Isomaltulose, Trehalulose, Maltose und/oder Lactose.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Umsetzung eine reduktive Aminierung ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei reduzierende Zucker reduktiv aminiert werden, insbesondere Glucose, Fructose, Xylose, Sorbose, Isomaltose, Isomaltulose, Trehalulose, Maltose und/oder Lactose.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Metall ein Edelmetall ist, z. B. Platin, Palladium, Rhodium und/oder Ruthenium.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Metall ein Nicht-Edelmetall ist, insbesondere Kupfer und/oder Nickel.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallkatalysator ein Monometallkatalysator verwendet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Edelmetallkatalysator Platin oder eine Platinlegierung umfasst.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkatalysator wenigstens zwei Metalle umfasst.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkatalysator wenigstens ein Promotormetall aufweist.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass in die wässrige Phase kontinuierlich oder in geeigneten Zeitabständen eine Zugabe des die Nanopartikel stabilisierenden Polymers erfolgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallkatalysator polymerstabilisierte Nanopartikel verwendet werden, die in einer Membrananordnung gehalten werden.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallkatalysator einem Trägermaterial immobilisierte polymerstabilisierte Nanopartikel verwendet werden.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerstabilisierten Nanopartikel in einer Gelstruktur immobilisiert werden.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 8 bis 17, wobei die bei der Oxidation erhaltenen Produkte mittels Elektrodialyse kontinuierlich aus dem Reaktionssystem entfernt und gewonnen werden.

1 / 7



THIS PAGE BLANK (USPTO)

2 / 7

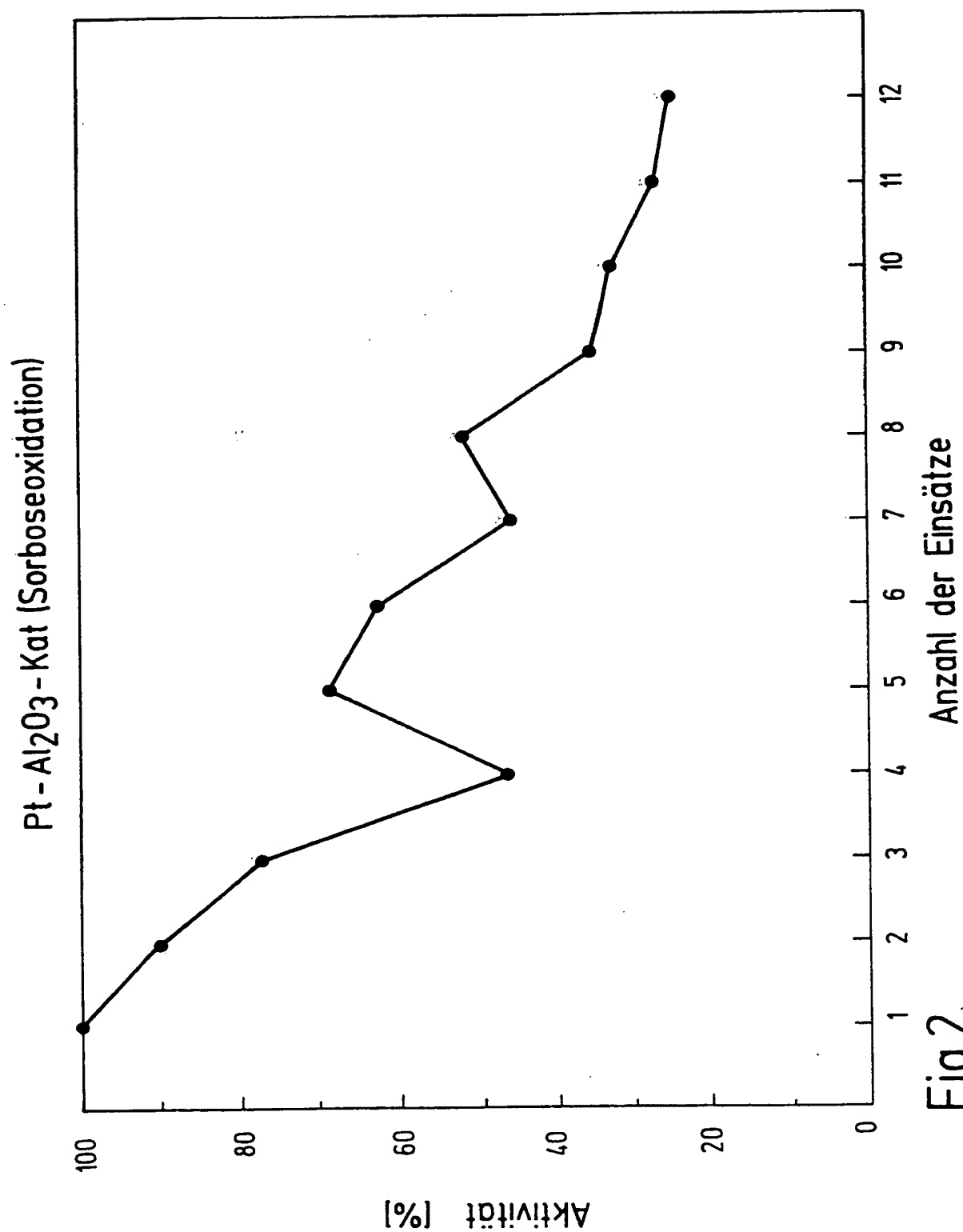


Fig.2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3 / 7

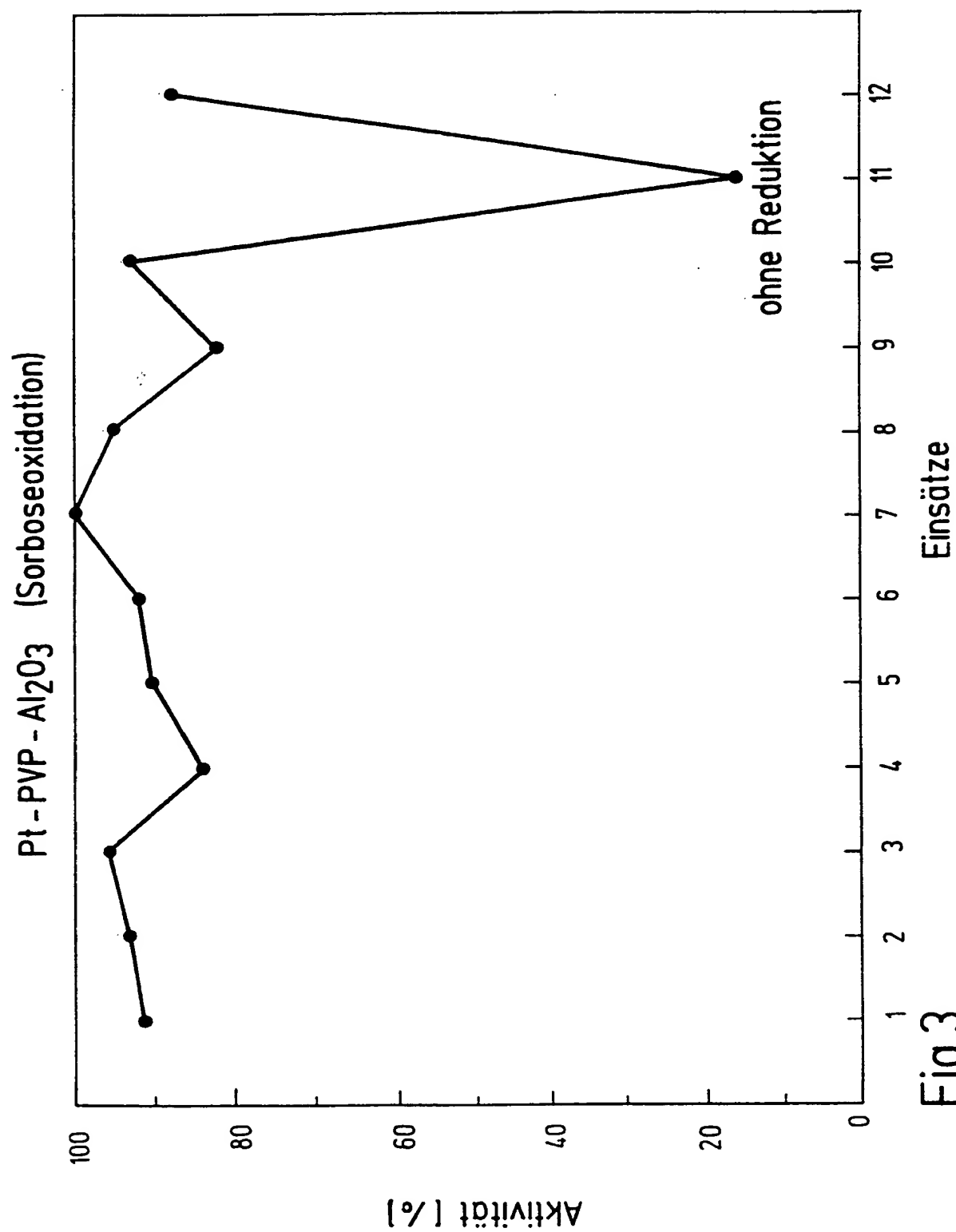


Fig.3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4 / 7

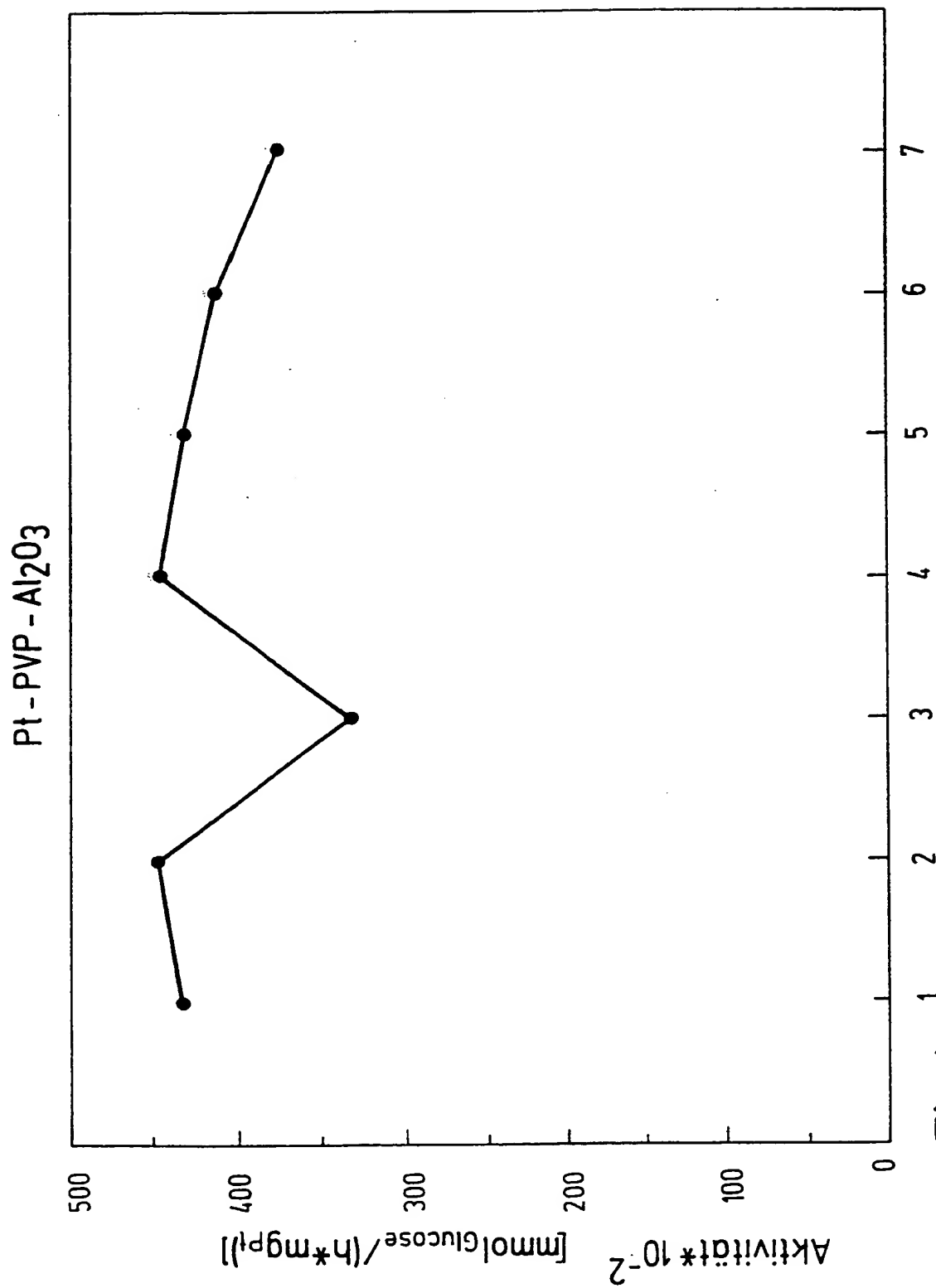


Fig.4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

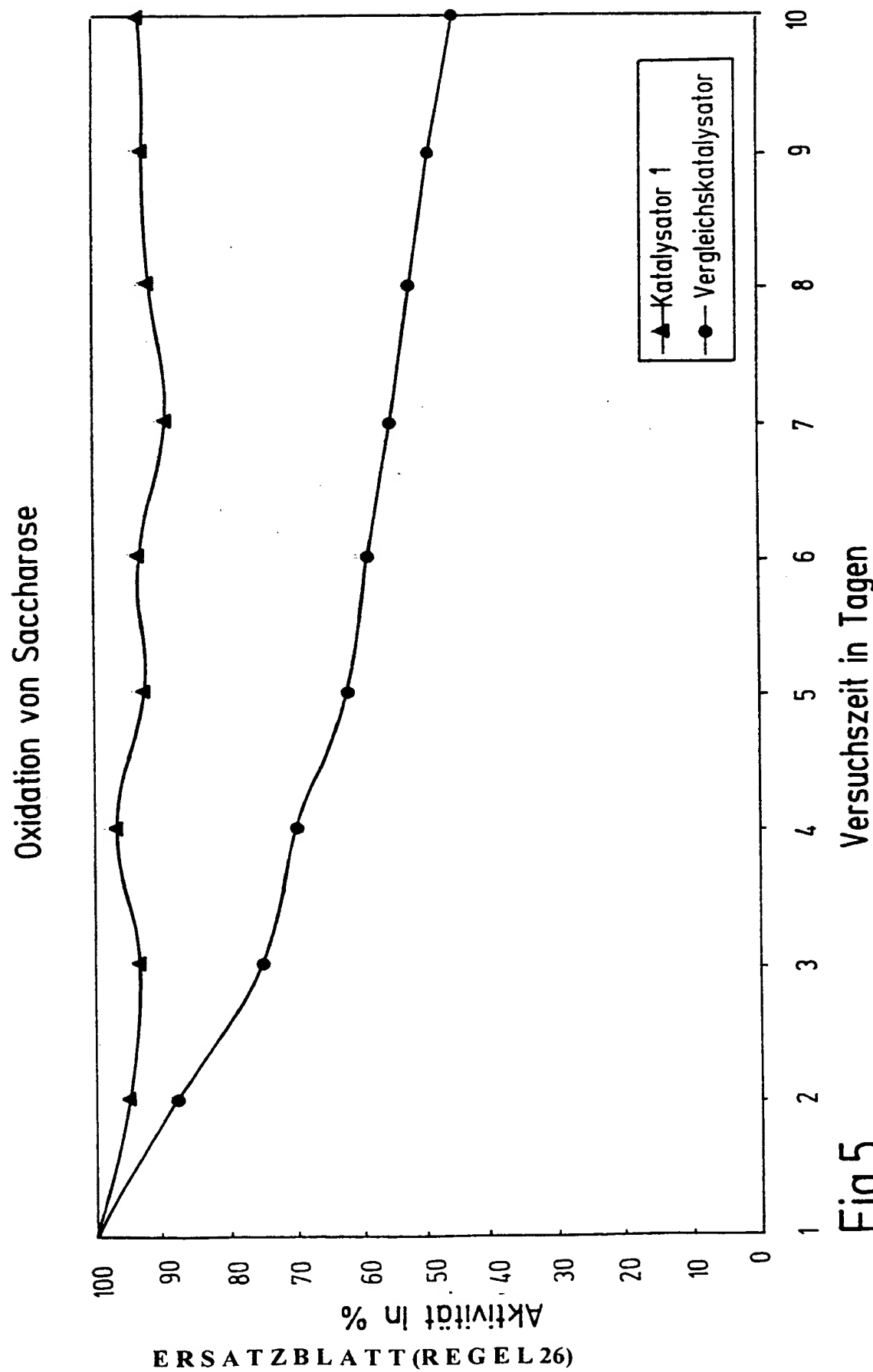


Fig.5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

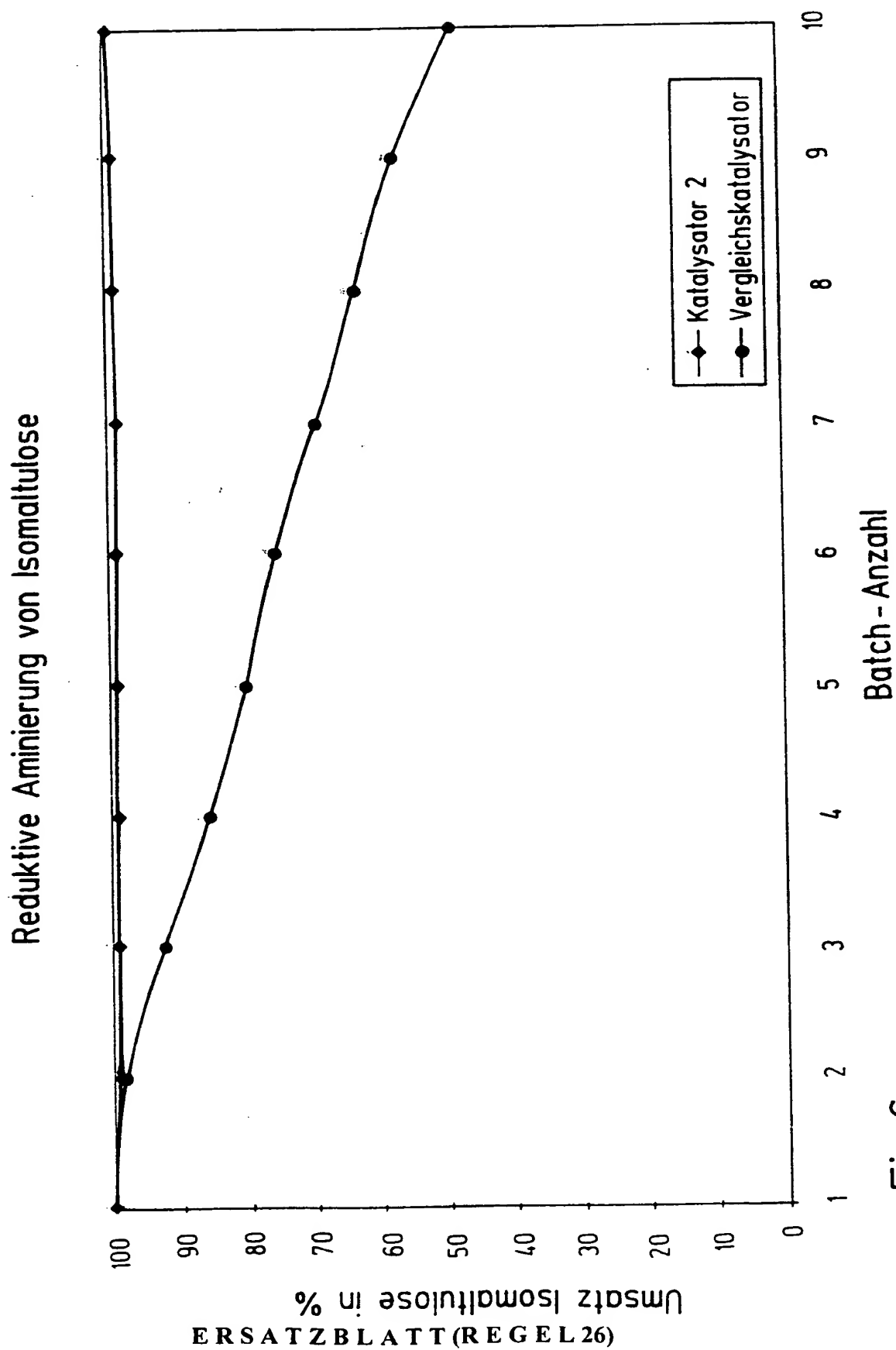
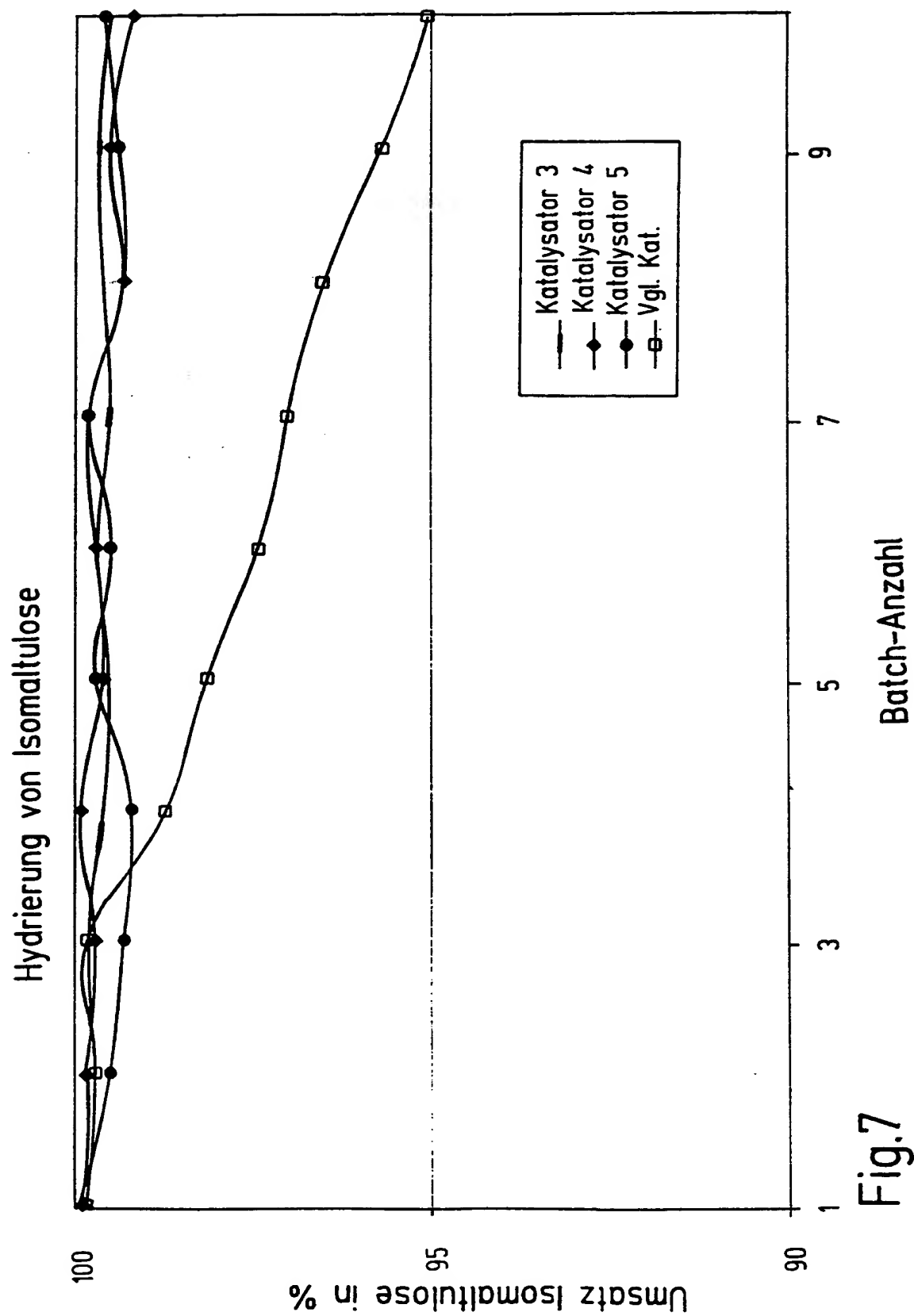


Fig.6

THIS PAGE BLANK (USPTO)

7 / 7



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No

PCT/EP 00/02351

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07H15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 857 748 A (WACKER CHEMIE GMBH) 12 August 1998 (1998-08-12)	
A	PRUESSE, ULF ET AL: "Encapsulation of microscopic catalysts in polymer network gels" CHEM.- ING.-TECH. (1997), 69(1/2), 100 -103, 1997, XP000659279 cited in the application	
P,A	DE 198 03 891 A (BAYER AG) 5 August 1999 (1999-08-05)	
P,X	WO 00 29332 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ;REETZ MANFRED T (DE); KOCH MICHAEL) 25 May 2000 (2000-05-25) the whole document	1-18
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 July 2000

Date of mailing of the international search report

03/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bardili, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02351

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 879 642 A (HOECHST RES & TECH GMBH & CO) 25 November 1998 (1998-11-25) -----	
A	EP 0 665 265 A (BASF AG) 2 August 1995 (1995-08-02) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02351

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0857748 A	12-08-1998	DE 19704538 A CA 2228326 A JP 2956030 B JP 10219112 A	13-08-1998 06-08-1998 04-10-1999 18-08-1998
DE 19803891 A	05-08-1999	AU 2619099 A WO 9938615 A	16-08-1999 05-08-1999
WO 0029332 A	25-05-2000	DE 19852547 A	18-05-2000
EP 0879642 A	25-11-1998	DE 19721601 A CA 2238253 A JP 10328571 A US 6074979 A	26-11-1998 23-11-1998 15-12-1998 13-06-2000
EP 0665265 A	02-08-1995	DE 4402873 A JP 8245827 A	03-08-1995 24-09-1996

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02351

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07H15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 857 748 A (WACKER CHEMIE GMBH) 12. August 1998 (1998-08-12)	
A	PRUESSE, ULF ET AL: "Encapsulation of microscopic catalysts in polymer network gels" CHEM.- ING.-TECH. (1997), 69(1/2), 100 -103 , 1997, XP000659279 in der Anmeldung erwähnt	
P,A	DE 198 03 891 A (BAYER AG) 5. August 1999 (1999-08-05)	
P,X	WO 00 29332 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ;REETZ MANFRED T (DE); KOCH MICHAEL) 25. Mai 2000 (2000-05-25) das ganze Dokument	1-18
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Juli 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bardili, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02351

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 879 642 A (HOECHST RES & TECH GMBH & CO) 25. November 1998 (1998-11-25) -----	
A	EP 0 665 265 A (BASF AG) 2. August 1995 (1995-08-02) -----	

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02351

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(r) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0857748 A	12-08-1998	DE 19704538 A	13-08-1998
		CA 2228326 A	06-08-1998
		JP 2956030 B	04-10-1999
		JP 10219112 A	18-08-1998
DE 19803891 A	05-08-1999	AU 2619099 A	16-08-1999
		WO 9938615 A	05-08-1999
WO 0029332 A	25-05-2000	DE 19852547 A	18-05-2000
EP 0879642 A	25-11-1998	DE 19721601 A	26-11-1998
		CA 2238253 A	23-11-1998
		JP 10328571 A	15-12-1998
		US 6074979 A	13-06-2000
EP 0665265 A	02-08-1995	DE 4402873 A	03-08-1995
		JP 8245827 A	24-09-1996

THIS PAGE BLANK (USPTO)